

(19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-64791

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.C1.<sup>e</sup>

H 01 L 27/12  
21/205  
33/00  
H 01 S 3/18

識別記号 庁内整理番号

S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平6-198305

(22)出願日

平成6年(1994)8月23日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高森 晃

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 萬濃 正也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 大仲 清司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

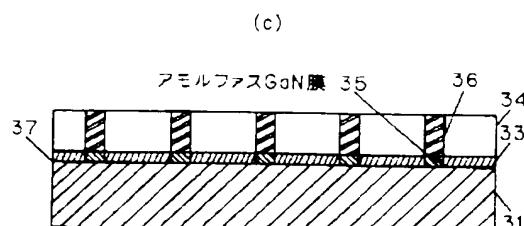
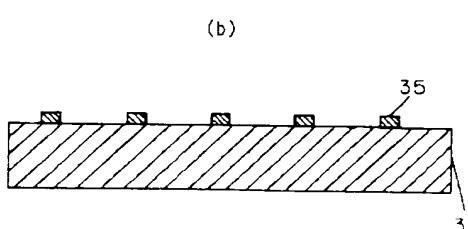
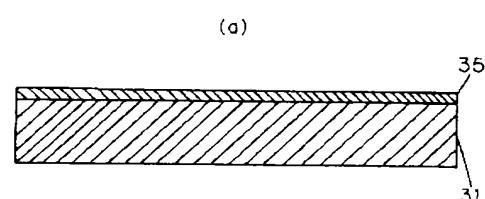
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】エピタキシャル成長方法

(57)【要約】

【目的】 格子不整合系のエピタキシャル成長において、転位密度が少なく発光ダイオードやレーザダイオード等の半導体発光素子の作製に適した高品質のエピタキシャル成長層を得るためのエピタキシャル成長方法を提供する。

【構成】 最初の結晶成長で、サファイア基板31上にアモルファス状のGaN膜35を成長させる。アモルファスGaN膜35をストライプ状にエッチングする。2回目の結晶成長で、前記アモルファスGaN膜35の上に、GaN膜34をエピタキシャル成長させる。これにより格子欠陥や転位は、特定の領域36に集中し、所望の半導体発光素子の活性領域での欠陥密度を相対的に低減できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と前記基板上に成長するエピタキシャル層とが格子不整合である系のエピタキシャル成長において、

前記基板とエピタキシャル成長層の格子不整合により発生する転位を特定の場所に集中させることを特徴とするエピタキシャル成長方法。

【請求項2】基板表面上の所定の位置に、前記基板上に成長するエピタキシャル成長層と同じ組成のアモルファス層をあらかじめ成長していることを特徴とする請求項1に記載のエピタキシャル成長方法。

【請求項3】サファイア基板上にGaN層をエピタキシャル成長する方法であって、

前記基板表面上の所定の位置に、前記基板とエピタキシャル層の間に、GaNのアモルファス層を成長していることを特徴とするエピタキシャル成長方法。

【請求項4】アモルファス層の代わりに、SiO<sub>2</sub>またはSiN<sub>x</sub>膜を、前記基板表面上の所定の位置に成長していることを特徴とする請求項3に記載のエピタキシャル成長方法。

【請求項5】基板表面上の所定の部分が、ストライブ形状で基板の特定方位に沿っていることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のエピタキシャル成長方法。

【請求項6】基板上にエピタキシャル層を成長中に、前記基板に歪みを加えることを特徴とする請求項1または3に記載のエピタキシャル成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、サファイア基板上への窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル成長に代表される格子不整合系のエピタキシャル成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】GaN等のIII-V族ナイトライド系混晶エピタキシャル層を用いた半導体発光素子の課題はGaNバルク基板結晶が容易に作成できず、代替基板として使える、GaNに格子定数が近いバルク結晶が得られない。従来は、代替結晶基板として、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（サファイア）、SiC、Si、GaAsなどが用いられ、主としてMOCVD（有機金属気相成長法）あるいはハライドVPE（化学気相成長法）で作製されている。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（サファイア）の(0001)面がGaNの格子定数に近いためもっとも広く用いられているものの、13.8%という極めて大きな格子不整合を持ち、成長中に結晶格子に加わるひずみ応力によるミスフィット転位（以下、単に転位と呼ぶ）が発生しやすく、高品質のエピタキシャル成長層が得られないという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術によれば、サファイア基板上にGaNを成長する場合、まず6

角柱状のGaNの3次元成長が起こり、はじめは小さな6角柱状の結晶が次第に成長、結合、消滅を繰り返してより大きな結晶に成長する過程が一般的に考えられている。しかし、この過程で、基板との界面で発生する歪み応力の一部は緩和されるが、なお高密度の転位がエピタキシャル層内を成長方向(0001)に沿って生成・成長し、高品質のエピタキシャル層の成長を行うことができなかった。

【0004】本発明は、転位などの格子欠陥が少なくて、良質なエピタキシャル成長層を備えた発光ダイオードやレーザダイオード等の半導体発光素子の作製に適した半導体結晶成長方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の骨子は、サファイア基板上にGaNを成長する場合に代表される格子不整合系のエピタキシャル成長において、発生する格子欠陥、転位の発生を特定の領域に集中させて、所望の半導体発光素子の活性領域での欠陥密度を相対的に低減することにより、従来の成長法よりも高品質の半導体発光素子を提供することにある。

## 【0006】

【作用】従来の方法では、基板との界面で格子歪みによって場所的にランダムに発生した欠陥は転位となって、エピタキシャル層の成長が進行するに従い、成長方向と同じ方向に蛇行しながら結晶中を伝搬し、成長後のエピタキシャル層の面内で均一な密度で生成される。

【0007】発生した転位は、結晶成長中でも応力によって運動することが知られている。転位を移動させるのに必要な外部応力は非常に小さく、おそらく $<10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であると言われており、基板結晶に外部応力を加えると容易に転位の運動を促進することができる。

【0008】転位は一般に成長方向に延びるが、面内方向に応力が加わると転位の面内方向の運動成分が大きくなる。外部応力によって一旦、基板上にパターンニングされたアモルファス層上に成長されたエピタキシャル層に達すると、転位の運動は止る。アモルファス層上に成長されたエピタキシャル層はやはりアモルファスに近い状態であるため、結晶部分に比べて外部応力が加わりにくいために、そこに達した転位はその領域からさらに運動することはない。

【0009】通常転位は、結晶の内部で切れることはなく、必ずループを作るか、結晶成長中に基板のエッジ部分に到達する。閉ループを形成した場合はエピタキシャル層上層部へは伝搬しない。転位がエッジ部分に到達した場合は転位は消滅し、転位密度が低減する。

【0010】金属材料の場合でも、熱サイクルによって転位の運動を促進し、自由表面に逃がすことによる転位の低減化がよく行われている。本発明の原理は上記作用に基づく。すなわち、基板上の特定部分にアモルファス層または欠陥密度のきわめて大きい結晶が積層されるよ

うにし、欠陥・転位を集中させて、転位の閉ループを作るか、基板エッジと同等の役割を持たせることで所望の領域のエピタキシャル層の転位密度を低減するものである。

#### 【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0012】図1は本発明の一実施例で用いられる成長装置の断面概略図である。図中11は石英製の反応管で、この反応管11内にはガス導入口12から原料ガスが導入される。反応管11内にはカーボン製のサセプタ13が配置されており、試料基板14はこのサセプタ上面に設置される。サセプタはエピタキシャル層の組成および膜圧の面内均一性を得るために、回転機構を備えている。反応管の周囲に配置された高周波コイル15によってサセプタは誘導加熱される。サセプタ内に配置された熱伝対16によって基板加熱温度のモニタおよび制御ができるようになっている。ガス排気口17は真空ポンプ18に接続されており、反応管内の圧力調節およびガスの排気ができるようになっている。

【0013】つぎに本発明の主要部分となる試料基板に成長中に歪みを与えるためのサセプタの機構について説明する。基板底部に接触するサセプタの中心部には電磁コイル19により上下運動する振動子20が配置されており、基板を押し上げるような動きをすることで歪みが与えられるようになっている。その際、試料基板全体が動かないように基板周辺部はモリブデンで作られたリング状の基板ホルダー21によって固定されている。

【0014】次に、上記装置を用いた結晶成長方法について説明する。まず、有機溶剤、塩酸系の薬品処理および純水洗浄により表面を清浄化した面方位(0001)の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(サファイア)基板14を上記サセプタ13上に設置し、基板ホルダー21によって固定する。ガス導入口12から精製装置を通した高純度の水素ガスを導入し、反応管11内の大気を置換する。数分間水素ガスを導入した後に真空ポンプ18を作動させ管内の圧力を10 Torrに保つ。圧力が安定したところで高周波コイル15によってサセプタを誘導加熱し、試料基板14の温度が1200°Cに達してから約10分間保持し基板表面の清浄化を行う。次いで基板温度を400°Cに降温してから原料ガスであるTMG(トリメチルガリウム)およびNH<sub>3</sub>(アンモニア)をガス導入口12から導入しアモルファス状のGaN膜を膜圧0.1μmになるまで堆積させる。このとき、基板温度が通常の成長条件に比べて低いためNH<sub>3</sub>の分解効率が低いことを考慮して、NH<sub>3</sub>とTMGの流量比は10000:1とする。このとき成長温度が上記温度よりも高いと、3次元成長すなわち6角柱状の島状成長がおこり、均一なアモルファス状のGaN膜が得られない。

【0015】堆積後は基板温度が下がってから、一旦試料基板を反応管11から取り出し、フォトリソグラフィー

工程により図2に示すように、サファイア基板のR面に直交する方向にストライプ状にGaN堆積膜を残す。ストライプの幅および間隔はそれぞれ5μmおよび50μmとする。充分な純水洗浄の後、再び試料基板を反応管11内に戻し、今度は水素ガスの代わりにNH<sub>3</sub>ガスを流しながら、上述の要領で試料基板14の温度が1100°Cになるまで加熱し、試料基板表面の清浄化を行う。

【0016】次いで、TMGおよびNH<sub>3</sub>をガス導入口12から導入し通常の2段階成長法でGaN膜をエピタキシャル成長させる。すなわち基板温度を600°Cまで下げ、0.05μmの膜厚までは3次元成長すなわち6角柱状の島状成長が促進されるようにし、その後基板温度を1050°Cに上げて続けて膜厚が5.0μmとなるエピタキシャル成長を行う。このときNH<sub>3</sub>とTMGの流量比は300:1である。これをわかりやすく説明したのが図2である。

【0017】図2(a)に示すように、最初の結晶成長でサファイア基板31上にアモルファス状のGaN膜35を成長させ、そして(b)に示すように、アモルファスGaN膜35をストライプ状に加工する。次に、2回目の結晶成長で、前記アモルファスGaN膜35の上に、GaN膜34をエピタキシャル成長させる(c)。これにより格子欠陥や転位は、特定の領域36に集中し、所望の半導体発光素子の活性領域での欠陥密度を相対的に低減できるというものである。

【0018】以上のような方法により得られる、GaNエピタキシャル層の結晶品質について述べる。

【0019】図3は、従来の二段階成長法により、面方位(0001)の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(サファイア)基板31上に成長した厚さ5μmのGaNエピタキシャル層33、34断面の透過電子顕微鏡像から得られた転位の分布を示している。基板31との界面37から格子不整合による歪みが原因で一様に発生した転位32はエピタキシャル成長方向に蛇行しながらエピタキシャル層表面に延びている。図中、途中から見えている、あるいは途中で消えている転位は、断面に垂直な方向に転位が延びているために透過電子顕微鏡の視野から外れているためで、転位が消滅しているわけではない。透過電子顕微鏡像から転位密度を見積もると、10<sup>9</sup>/cm<sup>2</sup>以上の転位が一様に発生し、格子整合系のエピタキシャル成長であるGaAs基板上のGaAsやAlGaAsのエピタキシャル成長における転位の発生密度に比べると6桁から7桁も多くなる。

【0020】一方、本実施例によるところのGaNエピタキシャル層断面の透過電子顕微鏡像から得られた転位の分布を図4に示す。厚さ3μmまでにかなりの転位がストライプ状に形成されたアモルファス状のGaN膜35の上の結晶欠陥の集中した部分36に達していることがわかる。ストライプの中央部分の転位密度は10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup>以下であった。図3の従来例に比べてわめて結晶性の優れたGaN膜が得られていることがわかる。

【0021】また基板結晶に成長中に歪みを加えた場合

の実施例について述べる。2段階目の成長時に電磁コイル19を作動し、振動子20を上下運動させて試料基板に外部応力を加えた。上下運動のストロークは直径2インチの試料基板を用いる場合1mmとする。また、振動の周期は成長速度により異なるが、数原子層分の成長毎に振動するように設定する。この場合も同様の効果が得られたが、基板との界面37から発生した転位は二段階目のエピタキシャル層34の初めから転位が急速に面内方向に延びており、外部応力を加えない場合よりも、転位の運動が速く、より効果的にアモルファス状のGaN膜35の上の結晶欠陥部へ集中することがわかる。

【0022】本実施例では、アモルファス状のGaN膜のストライプを基板上に形成したが、 $\text{SiO}_2$ などの酸化膜層を用いても同様の効果が得られる。図5は厚さ0.1μmの $\text{SiO}_2$ 膜38でストライプを形成した基板上に、GaN膜の選択成長を行った場合の断面の転位分布を示す。上述した実施例と同様の効果が得られることがわかる。

【0023】また、本実施例は、面方位(0001)の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (サファイア)基板上へのGaNエピタキシャル成長について述べたが、本発明はこの実施例方法に限定されるものではなく、その他あらゆる格子不整合系のエピタキシャル成長において実施でき、同様の効果を得られるものである。

【0024】以上より、本発明による方法が格子不整合系のエピタキシャル成長において転位密度の少ない高品質のエピタキシャル層を得るのに十分有効であることが、実証できる。

#### 【0025】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明によれば、格子不整合系のエピタキシャル成長において、発生する格子欠陥、転位の発生を特定の領域に集中させて、所望の領域での転位密度を低減することができるので、半導体レーザなど高品質の結晶性を要求される半導体発光素

子の作製が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるエピタキシャル成長装置の断面概略図

【図2】本発明の実施例におけるサファイア基板結晶の表面上にストライプ状にアモルファスGaN膜を形成する工程とその基板上にエピタキシャル成長する工程を説明するための断面概略図

【図3】従来例におけるサファイア基板に成長したGaNエピタキシャル層断面の転位の分布図

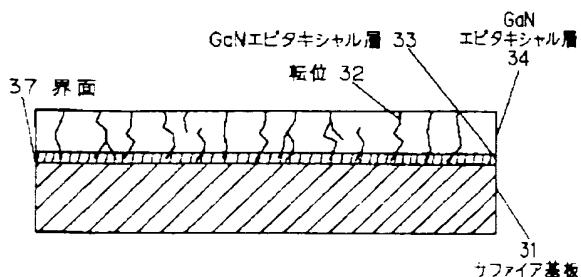
【図4】本発明の実施例におけるサファイア基板に成長したGaNエピタキシャル層断面の転位の分布図

【図5】本発明の別の実施例におけるサファイア基板に成長したGaNエピタキシャル層断面の転位の分布図

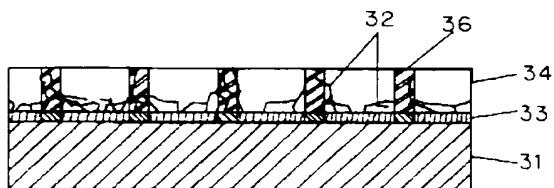
#### 【符号の説明】

1 1	反応管
1 2	ガス導入口
1 3	カーボンサセプタ
1 4	試料基板
1 5	高周波コイル
1 6	熱伝対
1 7	ガス排気口
1 8	真空ポンプ
1 9	電磁コイル
2 0	振動子
2 1	基板ホルダー
3 1	サファイア基板
3 2	転位
3 3	GaNエピタキシャル層(一段階目)
3 4	GaNエピタキシャル層(二段階目)
3 5	アモルファスGaN
3 6	結晶欠陥の集中したGaNエピタキシャル層
3 7	基板とエピタキシャル成長層との界面
3 8	$\text{SiO}_2$ 膜

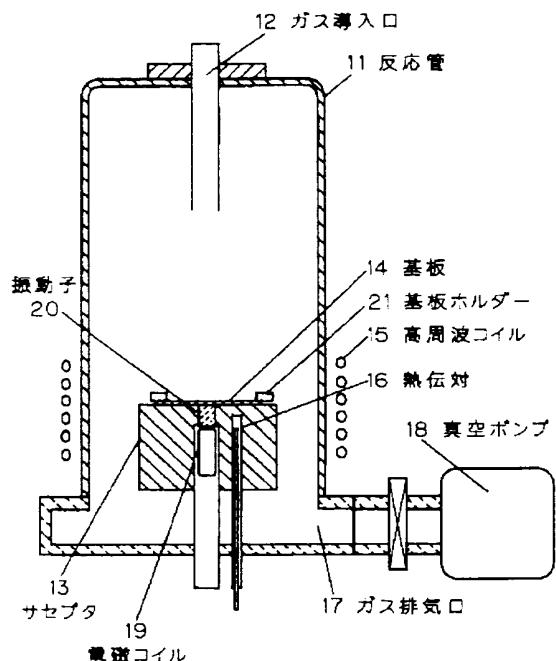
【図3】



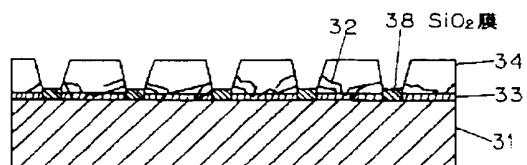
【図4】



【図1】



【図5】



【図2】

